

ep722922/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT  
ACCESSION NUMBER: 1996-335412 [34] WPINDEX  
DOC. NO. CPI: C1996-105906  
TITLE: Linear alpha-olefin(s) mfr. - involves oligomerising  
unsatd. aliphatic hydrocarbon in inert organic solvent in  
the presence of titanium aryl/alkyl oxide and  
organo-aluminium halide catalyst mixt..  
DERWENT CLASS: E17 H04 J04  
INVENTOR(S): BANDYOPADHYAY, A R; PILLAI, S M; RAVINDRANATHAN, M;  
SATISH, S; TEMBE, G L  
PATENT ASSIGNEE(S): (INPE-N) INDIAN PETROCHEMICALS CORP LTD; (INPE-N) INDIAN  
PETROCHEMICAL CORP  
COUNTRY COUNT: 4  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
EP 722922	A1	19960724	(199634)*	EN	8	C07C002-30	<--
R: DE GB							
JP 08198780	A	19960806	(199641)#		7	C07C011-02	
EP 722922	B1	19990818	(199937)	EN		C07C002-30	<--
R: DE GB							
DE 69511520	E	19990923	(199945)			C07C002-30	
US 6121502	A	20000919	(200048)#			C07C002-02	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
EP 722922	A1	EP 1995-300318	19950119
JP 08198780	A	JP 1995-11508	19950127
EP 722922	B1	EP 1995-300318	19950119
DE 69511520	E	DE 1995-611520	19950119
		EP 1995-300318	19950119
US 6121502	A	US 1997-802062	19970219

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
DE 69511520	E Based on	EP 722922

PRIORITY APPLN. INFO: EP 1995-300318 19950119; JP 1995-11508  
19950127; US 1997-802062 19970219  
REFERENCE PATENTS: 01Jnl.Ref; EP 221206; EP 516852; GB 1231299; JP 50022004;  
US 4855526  
INT. PATENT CLASSIF.:  
MAIN: C07C002-02; C07C002-30; C07C011-02  
SECONDARY: B01J031-14; C07C002-24; C07C002-36; C10G050-00  
ADDITIONAL: C07B061-00  
BASIC ABSTRACT:  
EP 722922 A UPAB: 19960829  
Mfr. of linear alpha-olefins (I) comprises oligomerising an unsatd.  
aliphatic hydrocarbon (II) in an inert organic solvent in the presence of  
: (a) a titanium aryl/alkyl oxide and organo-aluminium halide catalyst  
mixt.; and (b) opt. a phosphorus, oxygen or sulphur-contg. cpd. as an  
additive. The reaction is a temp. and pressure sufficient to maintain the



solubility of (II) and to prevent formation of branched prods..

The catalyst is of formula (III):

$Ti(OR)_n(OR')_{4-n}Et_xAl_2Cl_{6-x}L$  (III),

where  $x = 2-4$ ; L is derived from any P-, O- or S-cpd. used as additive;  $n=4$ ; R is of formula (IV), where  $X_1=Me$ ,  $X_2=X_3=X_4=X_5=H$ ;  $X_2=Me$ ,  $X_1=X_3=X_4=X_5=H$ ;  $X_3=Me$ ,  $X_1=X_2=X_4=X_5=H$ ;  $X_1=X_5=Me$ ,  $X_2=X_3=X_4=H$ ; or  $R=2$ -ethylhexyl; or when  $n=2$ ,  $R=$ tri- or di-ethanolamino; and  $R'$ =isopropyl.

The organo aluminium halide is an alkyl aluminium halide or sesqui-halide, the halide being pref. Cl.

The P-cpd. is  $P(nBu)_3$ ,  $PPh_3$  or  $(PHO)_2P(O)(OH)$ .

The O-cpd. is THF, 1,4-dioxane or a cyclic ether.

The S-cpd. is 2-mercaptobenzothiazole.

The organo-aluminium cpd. is reacted with the Ti cpd. in a molar ratio of 1:8-18, and the Ti cpd. is reacted with the P,O or S cpd. in a molar ratio of 1:0.05-0.1.

The reaction is at 25-150deg.C (pref. 50-150deg.C).

The solvent is an opt. halogenated aromatic or halogenated aliphatic hydrocarbon.

USE - The process is useful for mfr. of (I) having 4-36C, esp. the more useful ones having 4-20C. Ethylene is the pref. hydrocarbon feed.

ADVANTAGE - The catalysts have high activity, giving high conversions (e.g. 99.9%) and high selectivities (e.g. 99.9%, in examples).

Dwg.0/0

FILE SEGMENT:	CPI
FIELD AVAILABILITY:	AB; GI; DCN
MANUAL CODES:	CPI: E05-B03; E05-L01; E10-J02C1; H04-E05; H04-F02E; J04-E04

100

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 722 992 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
24.07.1996 Patentblatt 1996/30

(21) Anmeldenummer: 95120194.6

(22) Anmeldetag: 20.12.1995

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C09C 3/12**, C01B 13/22,  
C09C 3/00, C08K 9/06,  
G03G 9/00, A61K 7/00

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB

(30) Priorität: 12.01.1995 DE 19500674

(71) Anmelder: DEGUSSA AG  
D-60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:

- Ettlinger, Manfred, Dr.  
D-63791 Karlstein (DE)
- Hartmann, Werner, Dr.  
D-64832 Babenhausen (DE)
- Kerner, Dieter, Dr.  
Nordland Park, New Jersey 07432 (US)
- Meyer, Jürgen, Dr.  
D-79618 Rheinfelden (DE)

(54) **Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung**

(57) Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

- (a) Organosilane des Types  $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$ ,
- (b)  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$ ,
- (c)  $X_3Si(C_nH_{2n+1})$ ,
- (d)  $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$ ,
- (e)  $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$ ,
- (f)  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$ ,
- (g)  $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$ ,
- (h)  $X_3Si(CH_2)_m-R'$ ,
- (i)  $(R)X_2Si(CH_2)_m-R'$ ,
- (j)  $(R)_2XSi(CH_2)_m-R'$ ,

(k) Silazane des Types  $R'R_2Si-N-SiR_2R'$ ,



(l) Cyclische Polysiloxane,

(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle.

EP 0 722 992 A1

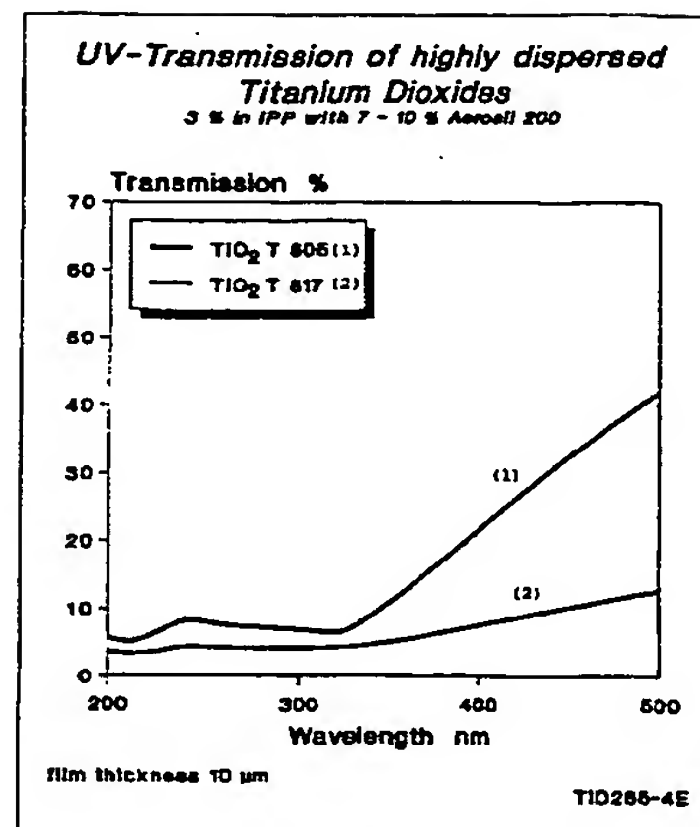


Figure 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, das Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

5 Gegenstand der Erfindung sind oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

10 (a) Organosilane des Types  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

R = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20

15 (b) Organosilane des Types  $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

R = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20  
x+y = 3  
20 x = 1,2  
y = 1,2

(c) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

25 X = Cl, Br  
n = 1 - 20

(d) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

30 X = Cl, Br  
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20

(e) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

35 X = Cl, Br  
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20

40 (f) Organosilane des Types  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$

R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-  
m = 0,1 - 20  
R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , substituierte Phenylreste)  
45  $-\text{C}_4\text{F}_9$ ,  $\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ ,  $-\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$   
 $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{CH=CH}_2$ ,  
 $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$   
 $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{O})\text{CH}_2$

50  $-\text{NH-CO-N-CO-}(\text{CH}_2)_5$

$-\text{NH-COO-CH}_3$ ,  $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$   
 $-\text{S}_x\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$

55 (g) Organosilane des Typs  $(\text{R}'')_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$

R'' = Alkyl  
x+y = 3

# EP 0 722 992 A1

$$x = 1,2$$

$$y = 1,2$$

$$m = 0,1 \text{ bis } 20$$

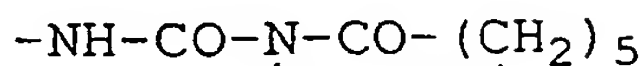
R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>



-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

R = Methyl-, Ethyl-

(h) Halogenorganosilane des Types X<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

m = 0,1 - 20

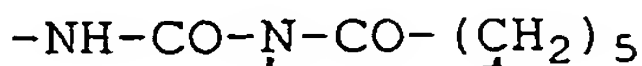
R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>



-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

(i) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>XSi(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-

m = 0,1 - 20

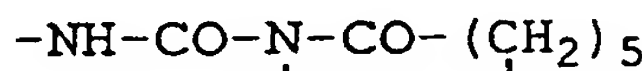
R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>



-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>,

wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>, wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann

(j) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>XSi(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

R = Alkyl

m = 0,1 - 20

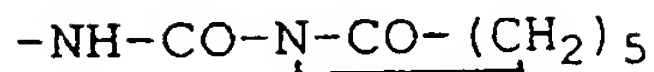
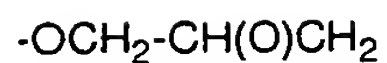
R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

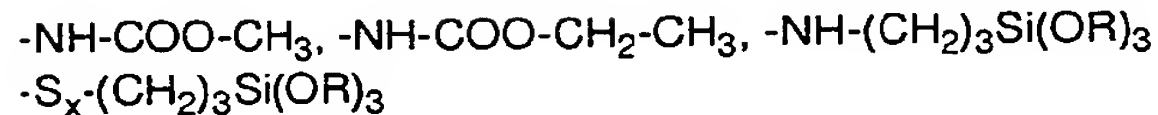
-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>



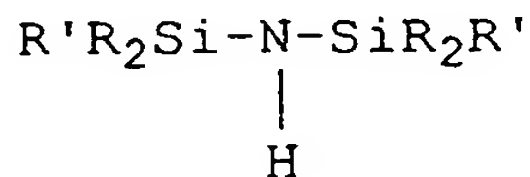


5



(k) Silazane des Types

10



15

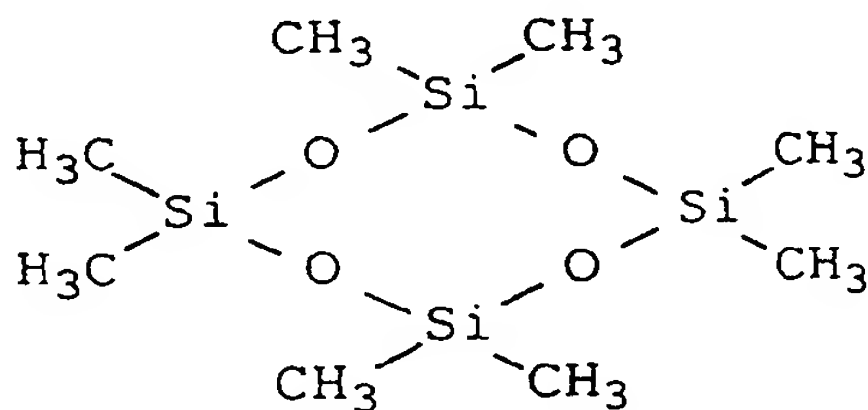
R = Alkyl

20

R' = Alkyl, Vinyl

(l) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5, wobei unter D 3, D 4 und D 5 cyclische Polysiloxane mit 3, 4 oder 5 Einheiten des Typs  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  verstanden wird. Z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4

25

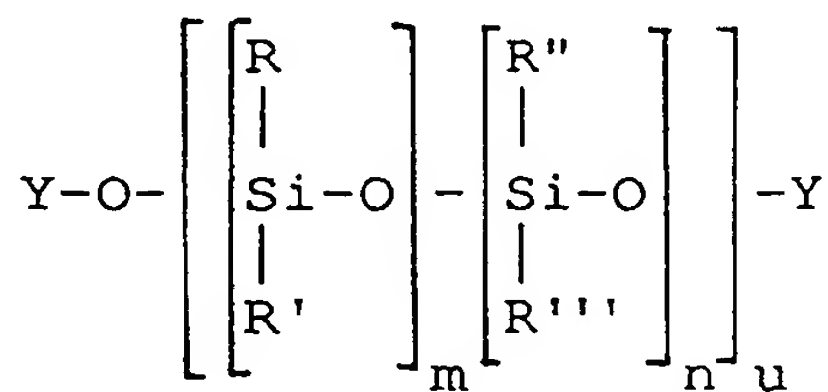


30

35

(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle des Types

40



45

50

m = 0, 1, 2, 3, ... ∞

n = 0, 1, 2, 3, ... ∞

u = 0, 1, 2, 3, ... ∞

Y = CH<sub>3</sub>, H, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> n=1-20

Y = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H

55

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) n=1-20

R = Alkyl, wie C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H

- R' = Alkyl, wie  $C_nH_{2n+1}$ , wobei  $n = 1$  bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste,  $(CH_2)_n-NH_2$ , H
- R'' = Alkyl, wie  $C_nH_{2n+1}$ , wobei  $n = 1$  bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste,  $(CH_2)_n-NH_2$ , H
- 5 R''' = Alkyl, wie  $C_nH_{2n+1}$ , wobei  $n = 1$  bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste,  $(CH_2)_n-NH_2$ , H

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe  $SiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $NbCl_5$ ,  $VOCl_3$ ,  $WOCl_4$ ,  $WCl_6$ ,  $SnCl_4$  und  $GeCl_4$  gemeinsam oder  
 10 getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und die pyrogen hergestellten Mischoxide in  
 15 einem geeigneten Mischgefäß vorlegt, unter intensivem Mischen die Mischoxide gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsreagenz oder dem Gemisch von mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden tempert.

Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein. Das eingesetzte Oberflächenmodifizierungsreagenz kann in einem geeigneten Lösungsmittel, wie zum  
 20 Beispiel Ethanol, gelöst sein. Das Mischen und/oder die Temperung kann in einer Schutzgasatmosphäre, wie zum Beispiel Stickstoff, durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe  $SiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $NbCl_5$ ,  $VOCl_3$ ,  $WOCl_4$ ,  $WCl_6$ ,  $SnCl_4$  und  $GeCl_4$  gemeinsam  
 25 oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und unter Sauerstoffausschluß möglichst  
 30 homogen mit Organohalogensilanen vermischt, das Gemisch zusammen mit geringen Wasserdampfmengen und gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas im kontinuierlich ablaufenden Gleichstromverfahren in einem als aufrecht stehenden, rohrförmigen Ofen ausgebildeten Behandlungsraum auf Temperaturen von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 400 bis 600 °C, erhitzt, die festen und gasförmigen Reaktionsprodukte voneinander trennt, die festen Produkte gegebenenfalls nachentsäuert und trocknet.

35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxides als

- Verstärkerfüllstoff in Silikonkautschuk und Gummi
- Ladungsstabilisator und Rieselhilfsmittel in Tonerpulver
- 40 - Rieselhilfsmittel (free-flow-agent)
- Antiblockingmittel, zum Beispiel in Folien
- UV-Blocker, zum Beispiel in Kosmetika
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Lacken

## 45 Beispiele

### *Beispiele für die Herstellung von Mischoxiden*

Die Metallchloride 1 und 2 werden in getrennten Verdampfern verflüchtigt und die Chloriddämpfe mittels Stickstoff  
 50 in die Mischkammer eines Brenners geleitet. Dort werden sie mit Wasserstoff und getrockneter Luft und/oder Sauerstoff vermischt und in einer Reaktionskammer verbrannt. In der Koagulationsstrecke werden die Reaktionsprodukte auf etwa 110 °C abgekühlt und die entstandenen Mischoxide anschließend mit einem Filter abgeschieden. Durch eine Behandlung der Pulver mit feuchter Luft bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C wird anhaftendes Chlorid entfernt.

Die Reaktionsbedingungen und die Produkteigenschaften für die verschiedenen Mischoxide sind in Tabelle 1  
 55 zusammengestellt.

Beispiele für die Herstellung von oberflächenmodifizierten Mischoxiden

Die Reaktionsbedingungen und stöchiometrischen Verhältnisse für die Oberflächenmodifizierung können der Tabelle 2 entnommen werden. Die physikalisch-chemischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Produkteigenschaften einiger Mischoxide

Mischoxid Beispiel	Oxid 1 [G. %]	Oxid 2 [G. %]	Metall- chlorid 1 [g/h]	Metall- chlorid 2 [g/h]	H <sub>2</sub> [l/h]	Luft [l/h]	BET [m <sup>2</sup> /g]	stapf- dichte [g/l]	Glüh- verlust [%]	Chlorid- gehalt [%]
1	SiO <sub>2</sub> 7,5	TiO <sub>2</sub> 92,5	SiCl <sub>4</sub> 50	TiCl <sub>4</sub> 516	470	3280	95	85	0,6	0,1
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15	SiO <sub>2</sub> 85	AlCl <sub>3</sub> 126	SiCl <sub>4</sub> 778	300	1300	179	104	2,9	0,12
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	TiO <sub>2</sub> 98	FeCl <sub>3</sub> 29	TiCl <sub>4</sub> 1697	525	3079	53	175	1,2	0,3
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7	TiO <sub>2</sub> 93	FeCl <sub>3</sub> 107	TiCl <sub>4</sub> 1613	525	3079	46	185	1,7	0,4
5	SiO <sub>2</sub> 87	ZrO <sub>2</sub> 13	SiCl <sub>4</sub> 1303	ZrCl <sub>4</sub> 135	800	2420	121	48	0,9	0,24
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11	TiO <sub>2</sub> 89	AlCl <sub>3</sub> 188	TiCl <sub>4</sub> 793	448	1276	47	329	0,7	0,16
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25	TiO <sub>2</sub> 75	AlCl <sub>3</sub> 464	TiCl <sub>4</sub> 1269	525	3579	72	120	1,1	0,6
8	TiO <sub>2</sub> 95	ZrO <sub>2</sub> 5	TiCl <sub>4</sub> 1661	ZrCl <sub>4</sub> 78	525	3080	59	218	0,9	0,15

Tabelle 2

Beispiel	Bezeichnung	Mischoxid	Modifizierungsreagenz*	Modifizierungsreagenz [g/100 g Mischoxid]	Wassermenge [g/100 g Mischoxid]	Lösungsmittelmenge [g/100 g Mischoxid]	Temperaturzeit [h]	Temperatur [°C]
9	VT 772	4	1	10	0	0	4	140
10	VT 773	4	2	10	0	0	2	120
11	VT 774	4	3	10	0	0	2, 5	250
12	VT 816	3	1	10	0	0	3	180
13	VT 817	3	2	10	0	0	2	120
14	VT 818	3	3	10	0	0	2, 5	250
15	VT 775	2	1	20	0	0	4	140
16	VT 776	2	2	16	0	0	2	120
17	VT 777	2	3	15	0	0	2	250
18	VT 819	8	1	10	0	0	4	180
19	VT 820	8	2	10	0	0	2	120
20	VT 821	8	3	10	0	0	2, 5	250
21	VT 900	4	2	12	5	0	2, 5	140
22	VT 901	3	2	10	0	10**	2, 5	140
23	VT 747	6	2	5	0	0	2	120
24	VT 748	6	2	10	0	0	2	120
25	VT 749	6	4	10	0	0	2	120
26	VT 750	7	2	10	0	0	2	120
27	VT 751	7	4	10	0	0	2	120
28	VT 719	5	1	10	5	0	3	130
29	VT 734	1	3	10	0	0	2	250

\* 1 = Hexamethyldisilazan =  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

2 = Trimethoxy-octyl-silan =  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$

3 = Dimethylpolysiloxan =  $\text{HO}-\left(\text{Si}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right)_n-\text{H}$

4 = Trimethoxy-propyl-silan =  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

\*\* = Ethanol

Tabelle 3

5	Beispiel	Bezeichnung	Spezifische Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g]	Stamp- fdichte [g/l]	Trocknungs- verlust [%]	Glühver- lust [%]	pH-Wert	Kohlenstoff- gehalt [%]
	9	VT 772	40	269	0,0	1,3	6,4	0,5
10	10	VT 773	36	280	0,1	4,7	3,4	3,6
	11	VT 774	27	301	0,2	3,9	3,4	2,7
	12	VT 816	45	258	0,4	1,1	7,5	0,5
15	13	VT 817	39	288	0,7	3,9	3,4	3,5
	14	VT 818	32	292	0,0	3,6	3,6	2,9
	15	VT 775	124	127	0,5	3,4	6,6	1,7
	16	VT 776	111	136	1,0	9,5	4,2	5,8
20	17	VT 777	101	136	0,9	4,7	4,2	2,9
	18	VT 819	51	245	0,5	0,7	9,0	0,4
	19	VT 820	45	275	0,0	4,4	4,0	3,6
25	20	VT 821	35	275	0,0	2,3	4,1	2,5
	21	VT 900	34	275	0,1	4,9	3,5	3,9
	22	VT 901	38	282	0,6	4,0	3,6	3,6
	23	VT 747	31	396	0,2	1,7	3,7	2,0
30	24	VT 748	23	409	0,3	4,8	4,0	3,9
	25	VT 749	26	402	0,3	2,3	4,1	1,8
	26	VT 750	56	161	0,3	16,8	3,8	3,9
35	27	VT 751	55	162	0,2	2,7	4,1	2,0
	28	VT 719	60	60	0,1	1,1	6,4	1,3
	29	VT 734	74	114	0,5	2,5	4,2	2,5

40

In der in der Figur 1 aufgeführten Absorptionskurve ist das Produkt aus Beispiel 13 (VT 817, Fe-Ti-Mischoxid nachbehandelt mit Si 108 = Trimethoxyoctylsilan) dem Produkt T 805 (pyrogenes TiO<sub>2</sub> nachbehandelt mit Si 108 = Trimethoxyoctylsilan) gegenübergestellt. Wie man erkennen kann, zeigt T 817 eine deutlich stärkere Absorption insbesondere im UV-A-Bereich, was einen Vorteil in der Anwendung in Sonnenschutzmitteln darstellt.

45

Die Absorptionskurve wurde wie folgt ermittelt:  
Die Oxide wurden 3 %ig in Isopropylpalmitat dispergiert. Mit Hilfe von Aerosil 200 wurden die Dispersionen stabilisiert. Anschließend wurde die Transmission zwischen 200 und 500 nm in einer Schichtdicke von 10 µm gemessen.

**Patentansprüche**

50

1. Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

55

(a) Organosilane des Types (RO)<sub>3</sub>Si(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)

R = Alkyl  
n = 1 - 20

(b) Organosilane des Types  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$

R = Alkyl  
 R' = Alkyl  
 n = 1 - 20  
 x+y = 3  
 x = 1,2  
 y = 1,2

(c) Halogenorganosilane des Types  $X_3Si(C_nH_{2n+1})$

X = Cl, Br  
 n = 1 - 20

(d) Halogenorganosilane des Types  $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$

X = Cl, Br  
 R' = Alkyl  
 n = 1 - 20

(e) Halogenorganosilane des Types  $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$

X = Cl, Br  
 R' = Alkyl  
 n = 1 - 20

(f) Organosilane des Types  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

R = Alkyl  
 m = 0,1 - 20  
 R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ , substituierte Phenylreste)  
 $-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,  
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$   
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$

$-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$

$-NH-COO-CH_3$ ,  $-NH-COO-CH_2-CH_3$ ,  $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$   
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

(g) Organosilane des Types  $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$

R'' = Alkyl  
 x+y = 3  
 x = 1,2  
 y = 1,2  
 m = 0,1 bis 20  
 R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ , substituierte Phenylreste)  
 $-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,  
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$   
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$

$-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$

# EP 0 722 992 A1

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 R = Methyl-, Ethyl-

5 (h) Halogenorganosilane des Types X<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br  
 m = 0,1 - 20  
 R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)  
 10 -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>  
 -NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,  
 -OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>  
 -OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

15 
$$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{(CH}_2\text{)}_5$$

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

20

(i) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>X Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br  
 R = Alkyl  
 25 m = 0,1 - 20  
 R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)  
 -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>  
 -NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,  
 -OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>  
 30 -OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

$$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{(CH}_2\text{)}_5$$

35 -NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

(j) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>X Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br  
 R = Alkyl  
 40 m = 0,1 - 20  
 R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)  
 -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>  
 45 -NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,  
 -OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>  
 -OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

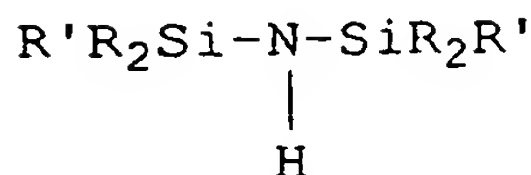
$$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{(CH}_2\text{)}_5$$

50

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

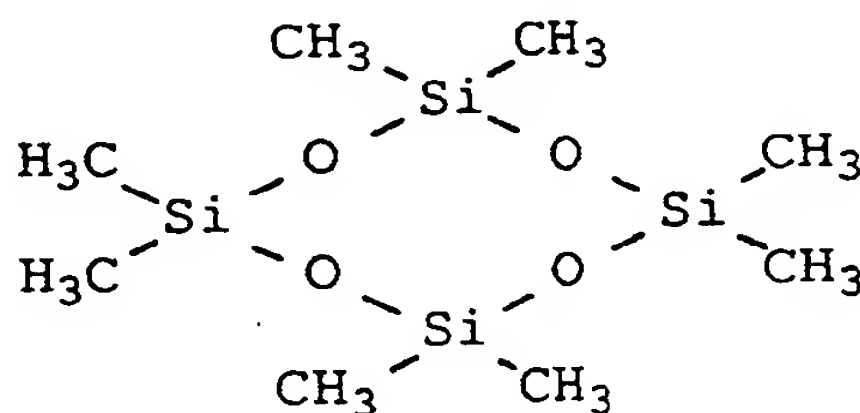
55

(k) Silazane des Types

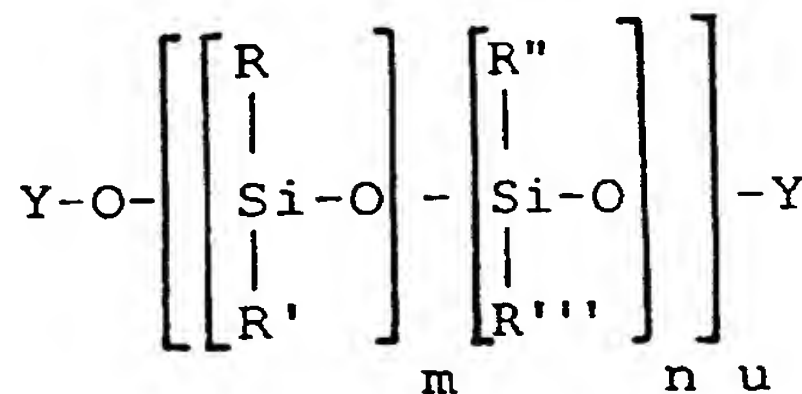


R = Alkyl  
R' = Alkyl, Vinyl

(l) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5 z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4



(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle des Types



m = 0,1,2,3,...∞  
n = 0,1,2,3,...∞  
u = 0,1,2,3,...∞  
Y = CH<sub>3</sub>, H, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> n=1-20  
Y = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>), Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) n=1-20  
R = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, H  
R' = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, H  
R'' = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, H  
R''' = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, H

2. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxiden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe SiCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NbCl<sub>5</sub>, VOCl<sub>3</sub>, WOCl<sub>4</sub>, WCl<sub>6</sub>, SnCl<sub>4</sub> und GeCl<sub>4</sub> gemeinsam oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und die pyrogen hergestellten Mischoxide in einem geeigneten Mischgefäß vorlegt, unter intensivem Mischen die Mischoxide gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsreagenz oder dem Gemisch von mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien



## EP 0 722 992 A1

besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden tempert.

5 3. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxiden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{WOCl}_4$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{GeCl}_4$  gemeinsam oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die  
10 festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und unter Sauerstoffausschluß möglichst homogen mit Organohalogensilanen vermischt und das Gemisch zusammen mit geringen Wasserdampfmengen und gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas im kontinuierlich ablaufenden Gleichstromverfahren in einem als aufrecht stehenden, rohrförmigen Ofen ausgebildeten Behandlungsraum auf Temperaturen von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 400 bis 600 °C, erhitzt, die festen und gasförmigen Reaktionsprodukte voneinander trennt, die festen Produkte gegebenenfalls  
15 nachentsäuert und trocknet.

4. Verwendung des oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxides nach Anspruch 1 als

- Verstärkerfüllstoff in Silikonkautschuk und Gummi
- 20 - Ladungsstabilisator und Rieselhilfsmittel in Tonerpulver
- Rieselhilfsmittel (free-flow-agent)
- Antiblockingmittel, zum Beispiel in Folien
- UV-Blocker, zum Beispiel in Kosmetika
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Lacken

25

30

35

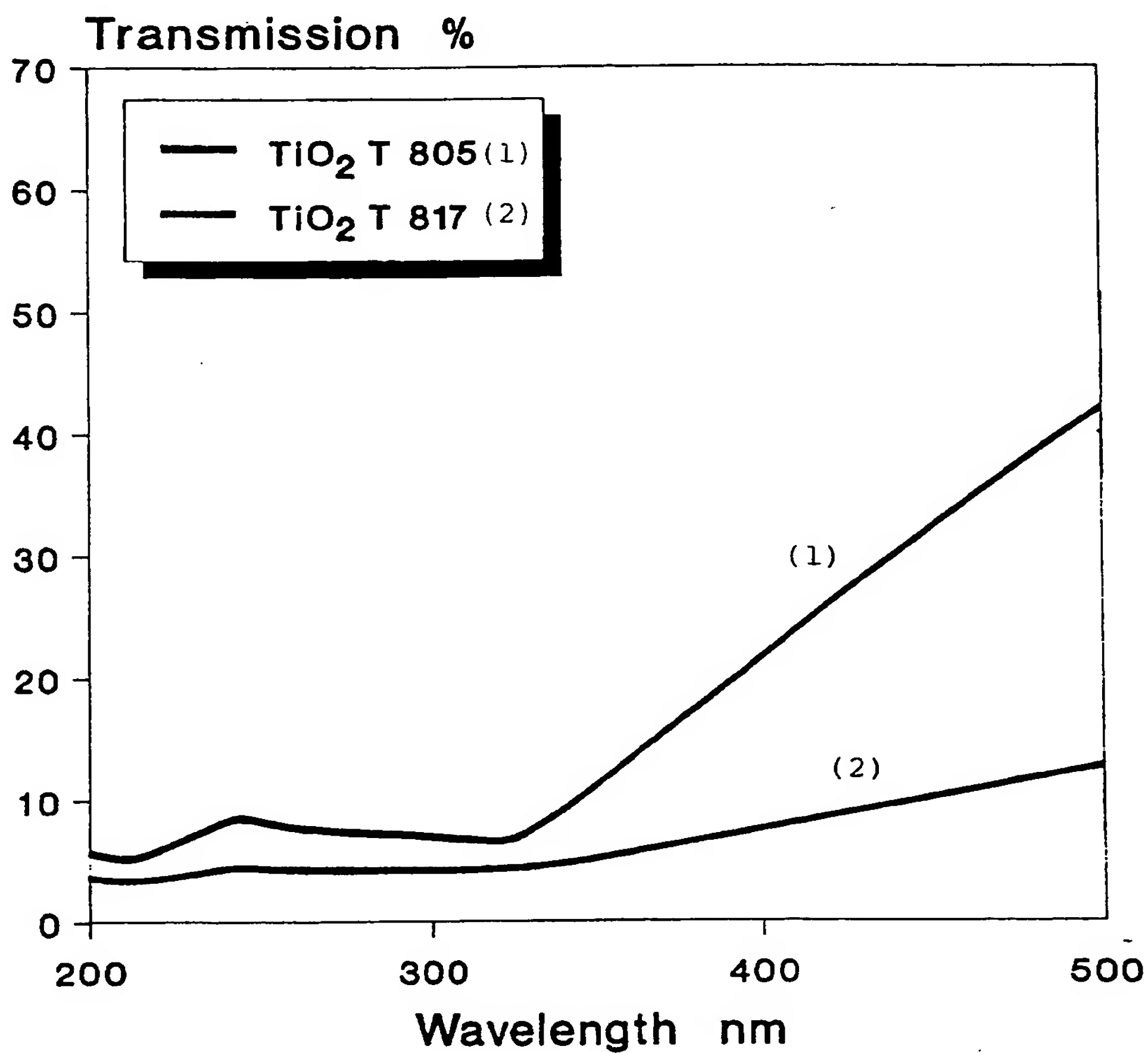
40

45

50

55

***UV-Transmission of highly dispersed  
Titanium Dioxides***  
3 % in IPP with 7 - 10 % Aerosil 200



film thickness 10  $\mu\text{m}$

TiO285-4E

F i g u r e 1



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 12 0194

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB-A-1 031 764 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) * das ganze Dokument *	1,3	C09C3/12 C01B13/22 C09C3/00 C08K9/06 G03G9/00 A61K7/00
X	DE-A-19 16 360 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) * Seite 16 - Seite 17 *	1,3,4	
A	DE-A-37 07 226 (WACKER-CHEMIE) * Seite 2 *	1,3	
X	FR-A-2 196 376 (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) * das ganze Dokument *	1-4	
A	EP-A-0 373 426 (BAYER) * Seite 3 *	1-4	
A	DD-A-33 175 (VEB FARBFABRIK) * Beispiel 4 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C09C C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6.Mai 1996	Prüfer LIBBERECHT, E
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C00)

100